

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 38 10706 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 10 706.6  
㉑ Anmeldetag: 25. 3. 88  
㉒ Offenlegungstag: 5. 10. 89

⑤① Int. Cl. 4:  
**C 07 D 405/04**  
C 07 D 413/04  
C 07 D 471/04  
C 07 D 487/04  
// C 07 D 405/04,  
311:06,209:48,207:40,  
413/04,311:06,  
271:10,C 07 C 125/065,  
49/385

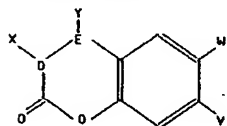
DE 38 10706 A 1

⑦① Anmelder:  
Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

⑦② Erfinder:  
Ganzer, Michael, Dipl.-Chem. Dr.; Dorfmeister,  
Gabriele, Dipl.-Chem. Dr.; Franke, Wilfried,  
Dipl.-Chem. Dr.; Rees, Richard, Dipl.-Biol. Dr.;  
Johann, Gerhard, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 1000 Berlin, DE

⑤④ Substituierte Cumarinderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Cumarinderivate der allgemeinen Formel I



(1)

in der D-E, V, W, X und Y die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung.

DE 38 10706 A 1

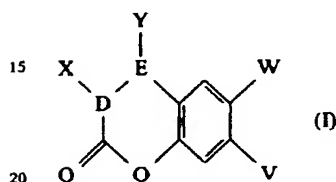
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Cumarinderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung.

Es ist bereits bekannt, daß Carbostyrylderivate (JP-A-61 165 383) herbizide Eigenschaften besitzen. Häufig ist jedoch die Herbizidwirkung dieser bekannten Verbindungen nicht ausreichend, oder es treten Selektivitätsprobleme in wichtigen landwirtschaftlichen Kulturen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von neuen Verbindungen, die diese Nachteile nicht aufweisen und in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten überlegen sind.

Es wurde nun gefunden, daß substituierte Cumarinderivate der allgemeinen Formel I



in der

X ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Formylgruppe, eine Carboxygruppe, ein Halogenatom, einen  $C_1-C_3$ -Alkylrest, einen Halogen- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen  $C_2-C_5$ -Alkenylrest, einen Halogen- $C_2-C_5$ -alkenylrest, einen  $C_2-C_5$ -Alkynylrest, einen Halogen- $C_2-C_5$ -alkynylrest, einen  $C_3-C_7$ -Cycloalkylrest, einen Halogen- $C_3-C_7$ -Cycloalkylrest, einen  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl- $C_1-C_4$ -alkylrest, einen Cyano- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen Carboxy- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen  $C_1-C_5$ -Alkoxycarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen Halogen- $C_1-C_5$ -alkoxycarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen  $C_1-C_5$ -Alkylaminocarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen Di- $C_1-C_5$ -alkylaminocarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest oder eine der Gruppen  $-OR^1$ ,  $-SR^1$ ,  $-NHR^1$ ,  $-N(R^1)_2$ ,  $-SOR^2$  oder  $SO_2R^2$ ,

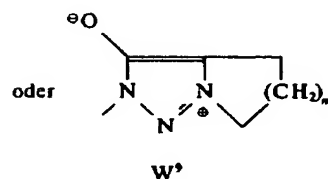
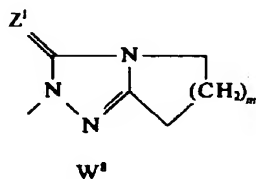
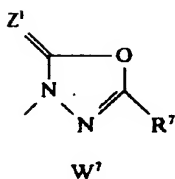
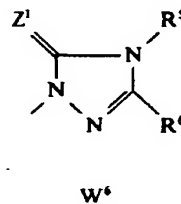
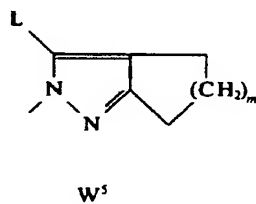
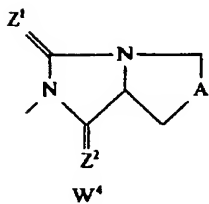
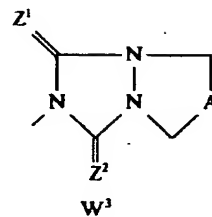
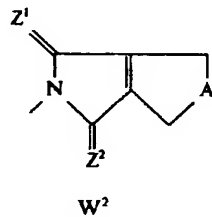
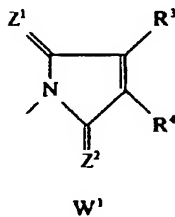
Y ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Formylgruppe, eine Carboxygruppe, ein Halogenatom, einen  $C_1-C_5$ -Alkylrest, einen Halogen- $C_1-C_5$ -alkylrest, einen  $C_2-C_5$ -Alkenylrest, einen Halogen- $C_2-C_5$ -alkenylrest, einen  $C_2-C_5$ -Alkynylrest, einen Halogen- $C_2-C_5$ -alkynylrest, einen  $C_3-C_7$ -Cycloalkylrest, einen Halogen- $C_3-C_7$ -Cycloalkylrest, einen  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl- $C_1-C_4$ -alkylrest, einen Cyano- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen Carboxy- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen  $C_1-C_5$ -Alkoxycarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen Halogen- $C_1-C_5$ -alkoxycarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen  $C_1-C_5$ -Alkylaminocarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest, einen Di- $C_1-C_5$ -alkylaminocarbonyl- $C_1-C_3$ -alkylrest oder eine der Gruppen  $-OR^1$ ,  $-SR^1$ ,  $-NHR^1$ ,  $-N(R^1)_2$ ,  $-SOR^2$  oder  $SO_2R^2$ ,

$R^1$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_{12}$ -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_{12}$ -Alkylrest, einen  $C_2-C_6$ -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_2-C_6$ -Alkenylrest, einen  $C_3-C_8$ -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Alkynylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_2-C_8$ -Alkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_2-C_8$ -Alkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Alkynyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Alkynyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonylrest, einen Phenylsulfonylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Halogen- $C_1-C_4$ -alkyl, Nitro,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder Halogen- $C_1-C_4$ -alkoxy substituierten Phenylsulfonylrest,

$R^2$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_{12}$ -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_{12}$ -Alkylrest, einen  $C_2-C_6$ -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_2-C_6$ -Alkenylrest, einen  $C_3-C_8$ -Alkynylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Alkynylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_2-C_8$ -Alkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_2-C_8$ -Alkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Alkynyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Alkynyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonylrest, einen Phenylsulfonylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Halogen- $C_1-C_4$ -alkyl, Nitro,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder Halogen- $C_1-C_4$ -alkoxy substituierten Phenylsulfonylrest,

# OS 38 10 706

alkenyloxy-carbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, oder einen  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_1-C_8$ -alkylrest,  
D—E eine der Gruppen  $-\text{CH}=\text{CH}-$  oder  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  
V ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,  
W eine der Gruppen  $W^1$  bis  $W^9$  mit den allgemeinen Formeln



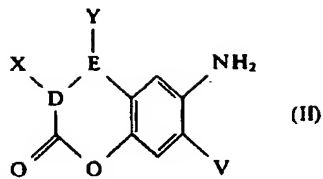
$R^3$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_6$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_6$ -Alkylrest,  
 $R^4$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_6$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_6$ -Alkylrest,  
 $Z^1$  ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,  
 $Z^2$  ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,  
A eine der Gruppen  $-(CH_2)_n-$  oder  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  
n 1 oder 2,  
L ein Halogenatom, einen  $C_1-C_4$ -Alkylrest, einen Halogen- $C_1-C_4$ -alkylrest, eine Cyanogruppe, einen  $C_1-C_4$ -Alkoxyrest oder einen durch bis zu 9 Halogenatomen substituierten  $C_1-C_4$ -Alkoxyrest,  
 $R^5$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest,  
 $R^6$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest,  
 $R^7$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest und  
m 1 oder 2  
bedeuten, eine hervorragende Verträglichkeit für Kulturpflanzen bei gleichzeitig interessanter herbizider Wirkung zeigen.

Der Ausdruck Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

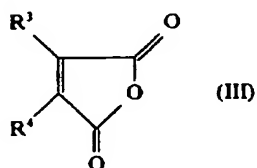
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich herstellen, indem man

A) falls W für  $W^1$  und  $Z^1$  und  $Z^2$  für Sauerstoff stehen, eine Verbindung der allgemeinen Formel II

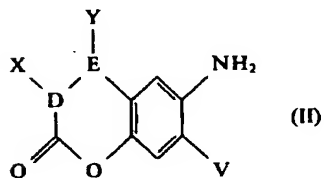
# OS 38 10 706



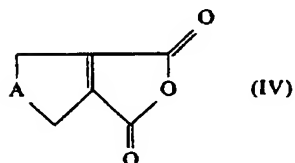
10 in der D-E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



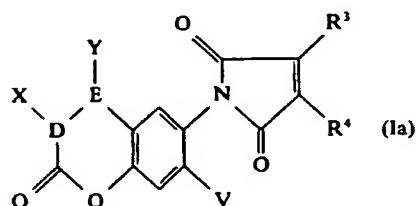
25 in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, umsetzt, B) falls W für W<sup>1</sup> und Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> für Sauerstoff stehen, eine Verbindung der allgemeinen Formel II



in der D-E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

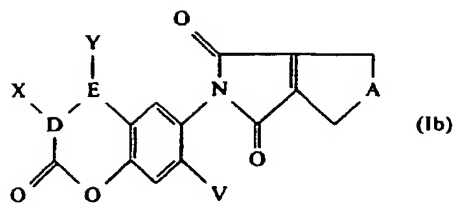


50 in der A die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung hat, umsetzt, C) falls W für W<sup>1</sup> oder W<sup>2</sup> und Z<sup>1</sup> und/oder Z<sup>2</sup> für Schwefel stehen, eine Verbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib

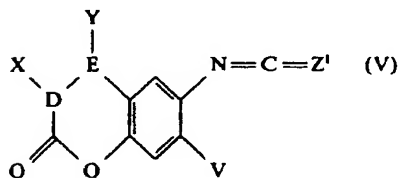


oder

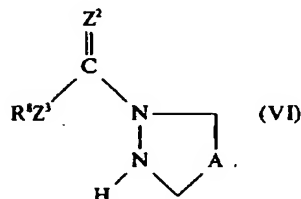
OS 38 10 706



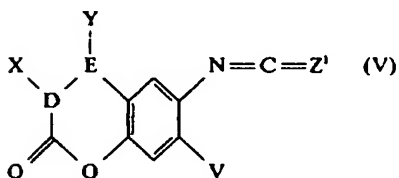
in denen A, D-E, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson's Reagenz umgesetzt, D) falls W für W<sup>3</sup> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V



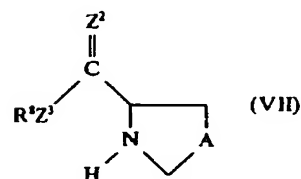
in der D-E, V, X, Y und Z<sup>1</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI



in der A und Z<sup>2</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, Z<sup>3</sup> für ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom und R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest steht, umgesetzt, oder E) falls W für W<sup>4</sup> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V



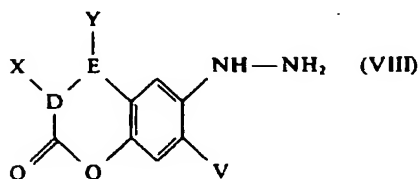
in der D-E, V, X, Y und Z<sup>1</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



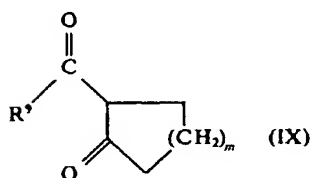
in der A, R<sup>4</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> die unter der allgemeinen Formel VI genannten Bedeutungen haben, umgesetzt,

# OS 38 10 706

F) falls W für W<sup>5</sup> steht und L einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkylrest bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel VIII

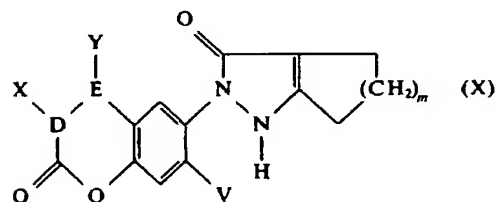


15 in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IX



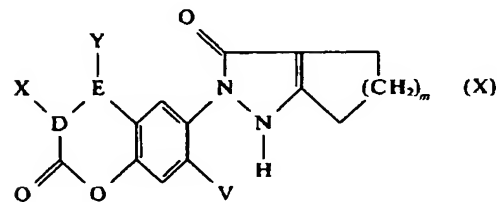
in der m die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung hat und R<sup>9</sup> für einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkylrest steht, zur Reaktion bringt,

G) falls W für W<sup>5</sup> steht und L einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder einen Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkoxyrest darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel X



45 in der D—E, V, X, Y und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Dialkylsulfat, Di-(halogenalkyl)-sulfat, Alkyltosylat oder Halogenalkyltosylat umgesetzt,

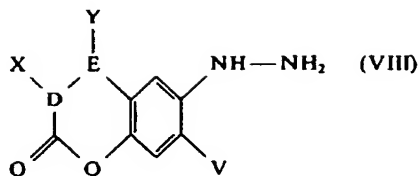
H) falls W für W<sup>5</sup> steht und L ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel X



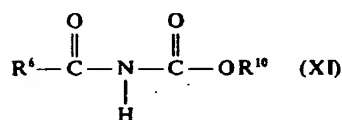
60 in der D—E, V, X, Y und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosphorhalogeniden, Phosphoroxyhalogeniden, Phosgen, Thionylchlorid oder Oxalylchlorid in die entsprechenden Verbindungen mit L in der Bedeutung von Halogen und gegebenenfalls anschließend mit Natriumcyanid in die entsprechenden Verbindungen mit L in der Bedeutung von Cyano überführt.

I) falls W für W<sup>6</sup> und Z<sup>1</sup> für Sauerstoff steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel VIII

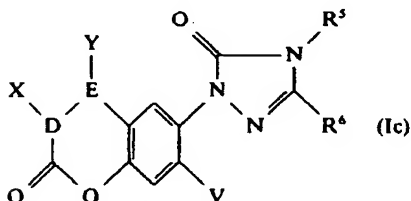
# OS 38 10 706



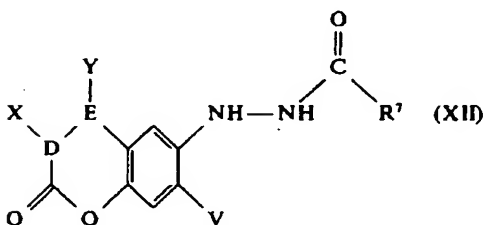
in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI



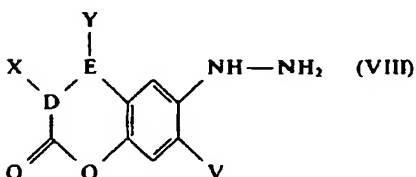
in der R<sup>6</sup> die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat und R<sup>10</sup> für einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylrest steht, umsetzt, und gewünschtenfalls das so erhaltene 1,2,4-Triazolin-5-on in 4-Stellung alkyliert, J) falls W für W<sup>6</sup> und Z<sup>1</sup> für Schwefel steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel Ic



in der D—E, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson's Reagenz in einem geeigneten Lösungsmittel umsetzt, und im Falle, daß R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom bedeutet, gewünschtenfalls das so erhaltene 1,2,4-Triazolin-5-thion in 4-Stellung alkyliert, K) falls W für W<sup>7</sup> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel XII

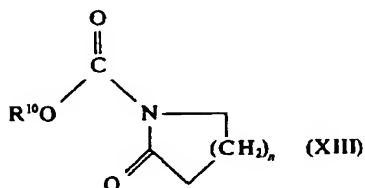


in der D—E, R<sup>7</sup>, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosgen, Thiophosgen oder einem seiner reaktiven funktionellen Derivate zur Reaktion bringt, L) falls W für W<sup>8</sup> und Z<sup>1</sup> für Sauerstoff steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel VIII

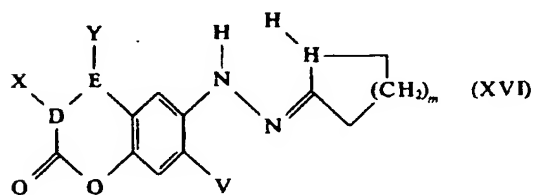


in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer

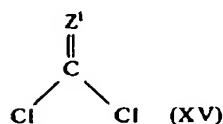
### Verbindung der allgemeinen Formel XIII



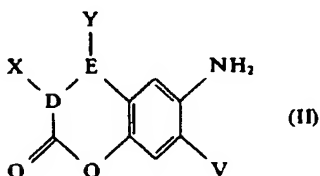
in der  $n$  die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung hat und  $R^{10}$  für einen  $C_1-C_4$ -Alkylrest steht, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Phosphorpentoxid umgesetzt, M) falls W für  $W^8$  steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel XIV



in der D—E, V, X, Y und *m* die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, gegebenenfalls als Salz mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XV



in der Z<sup>1</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base umsetzt,  
N) falls W für W<sup>9</sup> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel II

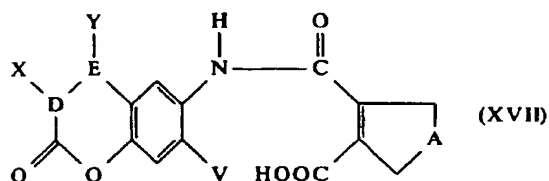
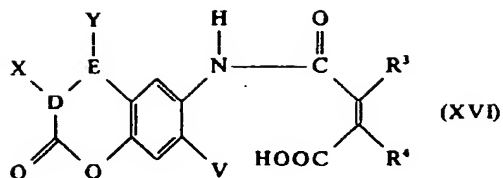


in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit salpitriger Säure diazotiert, mit Piperidin-2-carbonsäure oder Pyrrolidin-2-carbonsäure umgesetzt und mit Hilfe von dehydratisierenden Mitteln cyclisiert.

Die Umsetzung gemäß den Verfahrensvarianten A) und B) wird zweckmäßig bei 20°C bis 200°C gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt, wobei das Anhydrid in einem Molverhältnis von 1 bis 3 Äquivalenten zu 1 Äquivalent Anilin der Formel II eingesetzt wird. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Es ist zweckmäßig, die Reaktion in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Essigsäure, durchzuführen, zum Beispiel indem man in Essigsäure als Lösungsmittel arbeitet. Es ist aber auch möglich, die beiden Reaktionspartner unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels, wie zum Beispiel Dichlormethan oder Dimethylsulfoxid, zur Reaktion zu bringen und die intermediär entstandenen Additionsprodukte der allgemeinen Formeln XVI beziehungsweise XVII





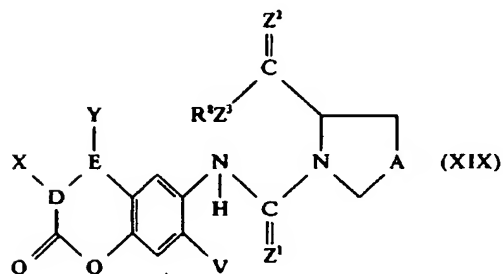
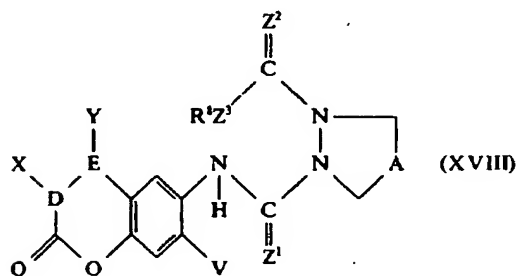
in denen A, D—E, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit Säureanhydriden, wie zum Beispiel Acetanhydrid, zu cyclisieren.

Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante C) wird zweckmäßig bei 0 bis 150°C in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, Heteroaromaten, wie zum Beispiel Pyridin, und andere gegenüber den Reaktionspartnern inerte Lösungsmittel in Frage. Gegebenenfalls können der Reaktionslösung auch Basen, wie zum Beispiel Triethylamin, zugesetzt werden. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Die Umsetzung gemäß den Verfahrensvarianten D) und E) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Ausgangsverbindungen in einem organischen Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz katalytischer bis äquimolarer Mengen eines organischen Amins, wie zum Beispiel Triethylamin oder Pyridin, über längere Zeit, wie zum Beispiel 0,5 bis 15 Stunden, bei einer Temperatur von 20°C bis zur Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels umsetzt.

Als Lösungsmittel eignen sich alle unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Ether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethanol und Methanol, oder auch Wasser.

Gegebenenfalls können nicht cyclisierte Zwischenprodukte der allgemeinen Formeln XVIII beziehungsweise XIX



in denen A, D—E, V, X, Y, Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, Z<sup>3</sup> für ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom und R<sup>8</sup> für ein Wasserstoffatom, ein Alkaliatom oder einen

# OS 38 10 706

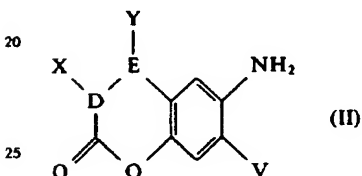
C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylrest steht, durch Zugabe einer Mineralsäure, wie zum Beispiel Salzsäure, oder Zugabe einer Base, wie zum Beispiel Natriummethanolat, und gegebenenfalls weiteres Erhitzen bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels cyclisiert werden.

Die für die Umsetzung benötigten Isocyanate und Isothiocyanate der allgemeinen Formel V lassen sich nach den üblichen Verfahren aus den Anilinen der allgemeinen Formel II herstellen.

Die Umsetzung gemäß der Verfahrensvariante F) wird zweckmäßig unter Katalyse in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und 150°C, bevorzugt bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches. Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise genannt Dimethylsulfoxid, Halogenkohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylenchlorid oder Chloroform, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie andere gegenüber den Reaktionspartnern inerte Lösungsmittel, wie zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid.

Als Katalysatoren können Säuren, wie Essigsäure oder Schwefelsäure, aber auch saure Ionenaustauscher verwendet werden.

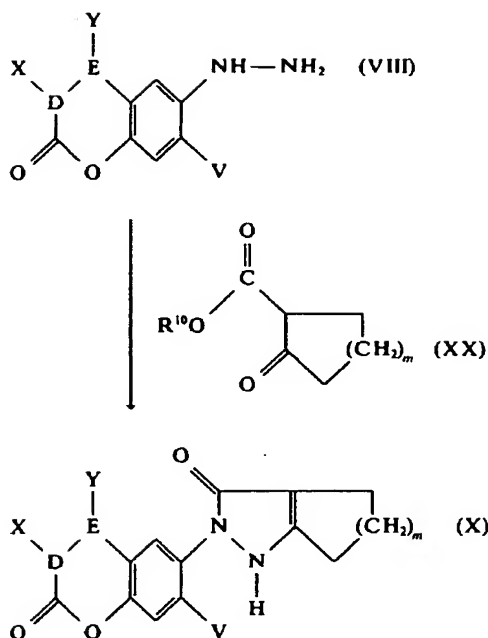
Die als Ausgangsmaterial verwendeten Hydrazine der allgemeinen Formel VIII werden durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der D–E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, in saurer wäßriger Suspension bei einer Temperatur von –20°C bis +10°C mit Natriumnitrit und anschließender Reaktion mit einem Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Zinnchlorid, erhalten.

Die Umsetzung gemäß Verfahrensvarianten G) und H) kann gegebenenfalls mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und 180°C, bevorzugt bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches. Als geeignete Lösungsmittel seien genannt Methylenchlorid, Chloroform, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Xylol, sowie andere gegenüber den Reaktionspartnern inerte Lösungsmittel.

Die für die Verfahren G) und H) benötigten Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formeln X werden durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel VIII, in der D–E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel XX, in der m die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat und R<sup>10</sup> für einen C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylrest steht, nach folgendem Formelschema erhalten:



Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel in einem Temperaturbereich von 80°C bis 200°C innerhalb von 0,5 bis 20 Stunden durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen zum Beispiel Toluol, Xylol oder Essigsäure in Frage.

Verbindungen der allgemeinen Formel X können in drei tautomeren Formen vorliegen, aus Gründen der Einfachheit wird jedoch nur die oben angegebene Formel X verwandt.

Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante I) wird zweckmäßig unter Katalyse in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und 150°C, bevorzugt bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches. Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise genannt Dimethylsulfoxid, Halogenkohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylenchlorid und Chloroform, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie andere gegenüber den Reaktionspartnern inerte Lösungsmittel, wie zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid.

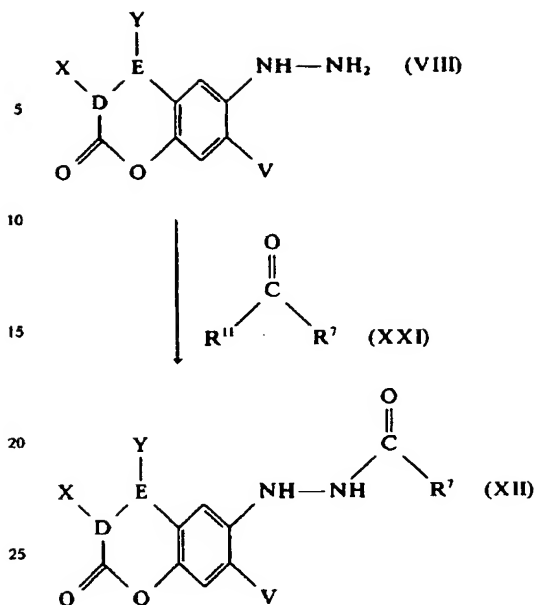
Als Katalysatoren können Phosphorpentoxid oder Säuren, wie Essigsäure oder Schwefelsäure, aber auch saure Ionenaustauscher verwendet werden.

Die Alkylierung wird zweckmäßig unter Zuhilfenahme eines Säureakzeptors bei einer Temperatur zwischen 0°C und Rückflußtemperatur der Lösung durchgeführt. Als Säureakzeptoren sind die üblichen basischen Mittel, insbesondere aliphatische Amine, wie zum Beispiel Triethylamin oder Diisopropylamin, aber auch anorganische Basen, wie zum Beispiel Alkalicarbonat, -hydride oder -hydroxide, geeignet. Gegebenenfalls kann auch in einem Zweiphasengemisch unter Zusatz eines Phasentransferkatalysators gearbeitet werden.

Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante J) wird zweckmäßig bei 0°C bis 150°C in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, Heteroaromaten, wie zum Beispiel Pyridin, und andere gegenüber den Reaktionspartnern inerte Lösungsmittel in Frage. Gegebenenfalls können der Reaktionslösung auch Basen, wie zum Beispiel Triethylamin, zugesetzt werden. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Die Reaktion gemäß Verfahrensvariante K) erfolgt ohne oder unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels. Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise genannt Dimethylsulfoxid, Halogenkohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylenchlorid und Chloroform, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie andere gegenüber den Reaktionspartnern inerte Lösungsmittel, wie zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid.

Man erhält die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel XII, indem man ein Hydrazin der allgemeinen Formel VIII, in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einem Säurederivat der Formel XXI, in der R<sup>7</sup> die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat und R<sup>11</sup> für einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder ein Halogenatom steht, gemäß dem folgenden Formelschema umsetzt:



30 Die Verfahrensvariante L) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formeln VIII und XIII in Gegenwart von Phosphorpentoxid in einem geeigneten Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise aber bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels, zur Reaktion bringt. Als Lösungsmittel kommen Halogenkohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylenchlorid oder Chloroform, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, in Frage. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 15 Stunden.

35 Die Verfahrensvariante M) wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die Amidrazone der allgemeinen Formel XIV oder ihre Salze mit Säuren (zum Beispiel die Hydrochloride) entweder mit Phosgen (Z=O) oder Thiophosgen (Z=S) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel in einem Temperaturbereich von 0°C bis 150°C, vorzugsweise aber bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels, zur Reaktion bringt. Als Lösungsmittel kommen Halogenkohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Methylenchlorid oder Chloroform, Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, in Frage. Zur Neutralisation der während der Reaktion freigesetzten Säure verwendet man eine geeignete Base, vorzugsweise ein Amin, wie zum Beispiel Pyridin oder Triethylamin. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

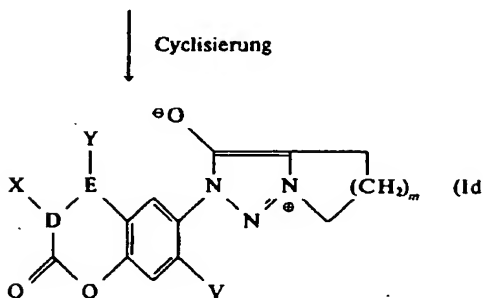
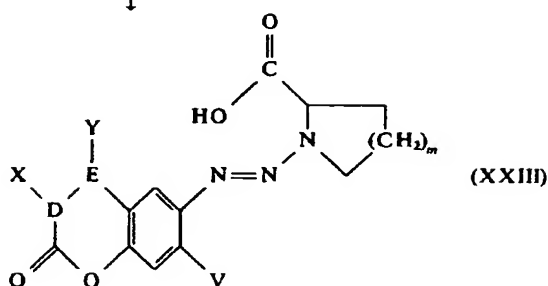
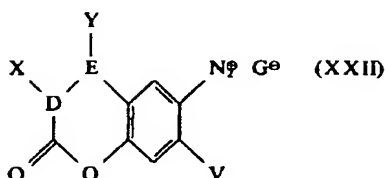
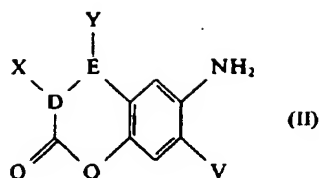
45 Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante N) erfolgt im allgemeinen in drei Stufen ohne zwischenzeitliche Aufreinigung der Produkte gemäß dem folgenden Formelschema:

50

55

60

65



Die Aniline der allgemeinen Formel II, in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, werden nach den üblichen Verfahren in wäßriger, saurer Suspension bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$  mit Natriumnitrit diazotiert, wobei die Reaktionsdauer 0,5 bis 3 Stunden beträgt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel XXII, in der G ein Halogenatom, insbesondere ein Chloratom, andere anorganische Reste, wie Hydrogensulfat, oder organische Reste, wie Acetat, darstellt, werden anschließend bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$  mit Piperidin-2-carbonsäure oder Pyrrolidin-2-carbonsäure und säurebindenden Mitteln, wie zum Beispiel Trialkylaminen, umgesetzt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel XXIII, in der m die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat, können mit Säureanhydriden, wie zum Beispiel Acetanhydrid, unter Verwendung einer Base, wie zum Beispiel Pyridin, in einem inerten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ether, zu den Verbindungen der Formel Id cyclisiert werden.

Die bei den einzelnen Verfahrensvarianten genannten Ausgangsmaterialien sind, sofern die Herstellung nicht beschrieben ist, bekannt oder lassen sich analog zu an sich bekannten Verfahren herstellen.

Die Aufarbeitung der nach Verfahrensvarianten A) bis N) hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in der üblichen Art und Weise. Eine Aufreinigung erfolgt durch Kristallisation oder Säulenchromatographie.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farblose bis schwach gelb gefärbte kristalline oder zähflüssige Substanzen dar, die zum Teil gut löslich in Ethern, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Alkoholen, wie zum Beispiel Methanol oder Ethanol, halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Methylenchlorid oder Chloroform, Sulfoxiden, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid, oder Estern, wie zum Beispiel Essigester, sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern und Gräsern. Ein selektiver Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist in verschiedenen Kulturen möglich, zum Beispiel in Raps, Rüben, Sojabohnen, Baumwolle, Reis, Gerste, Weizen und anderen Getreidearten. Dabei sind einzelne Wirkstoffe als Selektivherbizide in Rüben, Baumwolle, Soja und Getreide besonders geeignet. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, wie zum Beispiel Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel bei den folgenden Pflanzengattungen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea und Chrysanthemum.

Monokotyle Unkräuter der Gattung Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monochoria, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum und Apera.

Die Aufwandmengen schwanken je nach Anwendungsart im Vor- und Nachauflauf in Grenzen zwischen 0,03 bis 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defoliant, Desiccant und als Krautabtötungsmittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden. Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Herbizide zugesetzt werden.

Beispielsweise eignen sich als Herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 36, No. 12, 1987, unter dem Titel "List of common names and abbreviation employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts" aufgeführt sind.

Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle, erzielt werden. Solche Zusätze, lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Bentonit, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein, und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäure und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoff(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gewichtsprozent Wirkstoff, etwa 90 bis 10 Gewichtsprozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können Zubereitungen der Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung der verschiedenen Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

#### A) Spritzpulver

- 1.) 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 68 Gewichtsprozent Kaolin
- 10 Gewichtsprozent Calciumsalz der Ligninsulfonsäure

# OS 38 10 706

- 2 Gewichtsprozent Dialkyl-naphthalinsulfonat
- 2) 40 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 25 Gewichtsprozent Kaolin
- 25 Gewichtsprozent kolloidale Kieselsäure
- 8 Gewichtsprozent Calciumsalz der Ligninsulfonsäure
- 2 Gewichtsprozent Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins

## B) Paste

- 45 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 5 Gewichtsprozent Natriumaluminiumsilikat
- 15 Gewichtsprozent Cetyl-polyglycoether mit 8 Mol Ethylenoxid
- 2 Gewichtsprozent Spindelöl
- 10 Gewichtsprozent Polyethylenglycol
- 23 Gewichtsprozent Wasser

## C) Emulsionskonzentrat

- 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 75 Gewichtsprozent Isophoron
- 2 Gewichtsprozent ethoxyliertes Rizinusöl
- 3 Gewichtsprozent Calciumsalz der Dodecylphenylsulfonsäure

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen:

### Beispiel 1 (Verfahren B)

#### 2-(2-Oxo(2H)chromen-6-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-isoindol-1,3(2H)-dion

Man suspendiert 2,8 g 6-Aminocumarin in 60 ml Eisessig und versetzt anschließend bei Raumtemperatur mit 2,64 g 3,4,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid. Es wird 2 Stunden bei 80°C gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Man läßt abkühlen und gießt das Reaktionsgemisch auf 600 ml Eiswasser, saugt die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Eiswasser neutral und trocknet bei 50°C im Vakuum.

Ausbeute: 4,5 g = 87% der Theorie  
Fp.: 188°C

### Beispiel 2 (Verfahren A)

#### 1-(2-Oxo(2H)chromen-6-yl)-3,4-dimethyl-2,5-dioxodihydropyrrrol

Man suspendiert 3,0 g 6-Aminocumarin in 30 ml Eisessig und versetzt bei Raumtemperatur mit 2,3 g 2,2'-Dimethylmaleinsäureanhydrid. Man erwärmt 3 Stunden auf 80°C, läßt abkühlen und gießt das Reaktionsgemisch auf 300 ml Eiswasser. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Eiswasser neutralgewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Man kristallisiert aus Essigsäureethylester um.

Ausbeute: 2,1 g = 42% der Theorie  
Fp.: 214–215°C

Die folgenden Verbindung wurde in analoger Weise hergestellt:

| Beispiel | Name  | Verfahren | Physikalische Konstante |
|----------|---|-----------|-------------------------|
| 3        | 2-(4-Hydroxy-2-oxo(2H)chromen-6-yl)-4,5,6,7-tetrahydroisoindol-1,3(2H)-dion | B         | Fp.: 268°C              |

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen.

### Beispiel A

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit der aufgeführten Verbindung in einer Aufwandmenge von 0,1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindung wurde zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Liter Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigt drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzen-Selektivität bei ausgezeichneter Wir-

# OS 38 10 706

kung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigt nicht die hohe Effektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = nicht geschädigt

4 = total vernichtet

ZEAMX = Zea mays

ABUTH = Abugilon theophrasti

XANPE = Xanthium pensylvanicum

SIDSP = Sida spinosa

|                  | Erfindungsgemäße Verbindung |       |       |       |
|------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|
|                  | ZEAMX                       | ABUTH | XANPE | SIDSP |
| Beispiel 1       | 0                           | 4     | 3     | 3     |
| Unbehandelt      | 0                           | 0     | 0     | 0     |
| Vergleichsmittel |                             |       |       |       |
| Gesaprim         | 0                           | 2     | 2     | 1     |

## Beispiel B

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit der aufgeführten Verbindung in einer Aufwandmenge von 0,3 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindung wurde zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Liter Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigt drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzen-Selektivität bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigt nicht die hohe Effektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = nicht geschädigt

4 = total vernichtet

TRZAX = Triticum aestivum

ABUTH = Abugilon theophrasti

GALAP = Galium aparine

VERPE = Veronica persica

VIOS = Viola sp.

BIDPI = Bidens pilosa

CHEAL = Chenopodium album

AMARE = Amaranthus retroflexus

DATSS = Datura sp.

XANPE = Xanthium pensylvanicum

|                  | Erfindungsgemäße Verbindung |       |       |       |      |       |       |       |       |       |
|------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  | TRZAX                       | ABUTH | GALAP | VERPE | VIOS | BIDPI | CHEAL | AMARE | DATSS | XANPE |
| Beispiel 1       | 0                           | 4     | 3     | 4     | 3    | 3     | 3     | 4     | 3     | 3     |
| Unbehandelt      | 0                           | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Vergleichsmittel |                             |       |       |       |      |       |       |       |       |       |
| Oxadiazon        | 3                           | 4     | 4     | 4     | 4    | 3     | 4     | 4     | 4     | 3     |

## Beispiel C

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit der aufgeführten Verbindung in einer Aufwandmenge von 0,3 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindung wurde zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Liter Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigt drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzen-Selektivität in Weizen und Mais bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigt nicht die gleichhohe Selektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = nicht geschädigt

4 = total vernichtet

TRZAX = Triticum aestivum

ZEAM = Zea mays

MATCH = Matricaria chamomilla

SOLSS = Solanum sp.

VERPE = Veronica persica

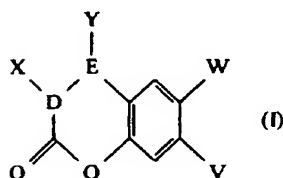
VOISS = Viola sp.



|                  | Erfindungsgemäße Verbindung |      |       |       |       |       |
|------------------|-----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
|                  | TRZAX                       | ZEAM | MATCH | SOLSS | VERPE | VOISS |
| Beispiel 1       | 0                           | 0    | 4     | 3     | 4     | 3     |
| Unbehandelt      | 0                           | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Vergleichsmittel |                             |      |       |       |       |       |
| Oxadiazon        | 1                           | 2    | 4     | 4     | 2     | 4     |

## Patentansprüche

## 1. Substituierte Cumarinderivate der allgemeinen Formel I



in der

X ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Formylgruppe, eine Carboxygruppe, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>-Alkylrest, einen Halogen-C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>-alkylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-Alkenylrest, einen Halogen-C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-alkenylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-Alkinylrest, einen Halogen-C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-alkinylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest, einen Halogen-C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-alkylrest, einen Cyano-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen Carboxy-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen Halogen-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Alkylaminocarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen Di-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylaminocarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest oder eine der Gruppen –OR<sup>1</sup>, –SR<sup>1</sup>, –NHR<sup>1</sup>, –N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, –SOR<sup>2</sup> oder SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>,

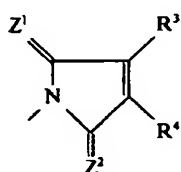
Y ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, eine Formylgruppe, eine Carboxygruppe, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>-Alkylrest, einen Halogen-C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>-alkylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-Alkenylrest, einen Halogen-C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-alkenylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-Alkinylrest, einen Halogen-C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-alkinylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest, einen Halogen-C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-alkylrest, einen Cyano-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen Carboxy-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen Halogen-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Alkylaminocarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest, einen Di-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylaminocarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-alkylrest oder eine der Gruppen –OR<sup>1</sup>, –SR<sup>1</sup>, –NHR<sup>1</sup>, –N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, –SOR<sup>2</sup> oder SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>,

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>-Alkenylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Alkinylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Alkinylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Alkinyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Alkinyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkenyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkenyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylrest, einen Phenylsulfonylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-alkyl, Nitro, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen-C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-alkoxy substituierten Phenylsulfonylrest,

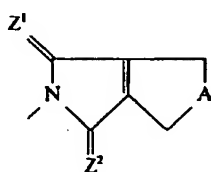
R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>-Alkenylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Alkinylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Alkinylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkenylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkenylrest, einen Hydroxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Hydroxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Alkinyloxycarbonyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkylrest, einen

# OS 38 10 706

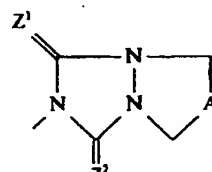
ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Alkinyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen  $C_3-C_8$ -Cycloalkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_3-C_8$ -Cycloalkenyloxycarbonyl- $C_1-C_8$ -alkylrest, oder einen  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_1-C_8$ -alkylrest,  
 D—E eine der Gruppen  $-CH-CH-$  oder  $-C=C-$ ,  
 V ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,  
 W eine der Gruppen  $W^1$  bis  $W^9$  mit den allgemeinen Formeln



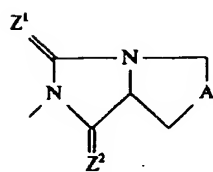
$W^1$



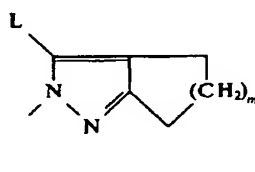
$W^2$



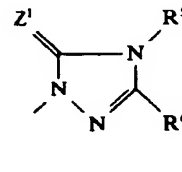
$W^3$



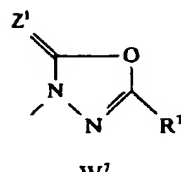
$W^4$



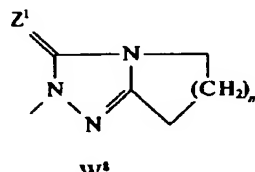
$W^5$



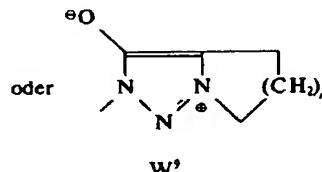
$W^6$



$W^7$



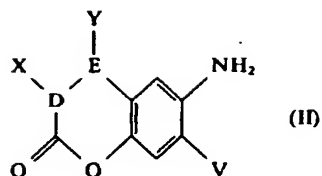
$W^8$



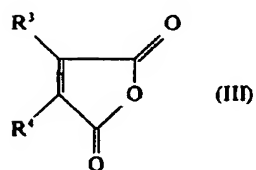
$W^9$

$R^3$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest,  
 $R^4$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest,  
 $Z^1$  ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,  
 $Z^2$  ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom,  
 A eine der Gruppen  $-(CH_2)_n-$  oder  $-CH=CH-$ ,  
 $n$  1 oder 2,  
 L ein Halogenatom, einen  $C_1-C_4$ -Alkylrest, einen Halogen- $C_1-C_4$ -alkylrest, eine Cyanogruppe, einen  $C_1-C_4$ -Alkoxyrest oder einen durch bis zu 9 Halogenatomen substituierten  $C_1-C_4$ -Alkoxyrest,  
 $R^5$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest,  
 $R^6$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest,  
 $R^7$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest oder einen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten  $C_1-C_8$ -Alkylrest und  
 $m$  1 oder 2  
 bedeuten.  
 2. Verfahren zur Herstellung von substituierten Imiden der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 A) falls W für  $W^1$  und  $Z^1$  und  $Z^2$  für Sauerstoff stehen, eine Verbindung der allgemeinen Formel II

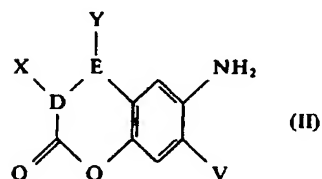
# OS 38 10 706



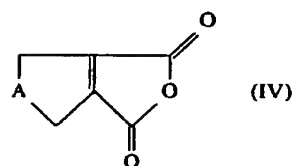
in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



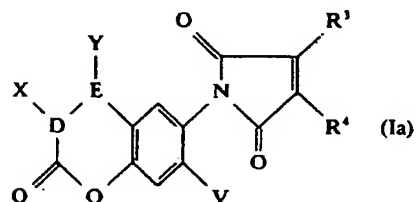
in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, umsetzt,  
B) falls W für W<sup>1</sup> und Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> für Sauerstoff stehen, eine Verbindung der allgemeinen Formel II



in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

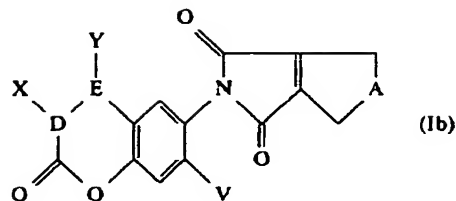


in der A die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung hat, umsetzt,  
C) falls W für W<sup>1</sup> oder W<sup>2</sup> und Z<sup>1</sup> und/oder Z<sup>2</sup> für Schwefel stehen, eine Verbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib

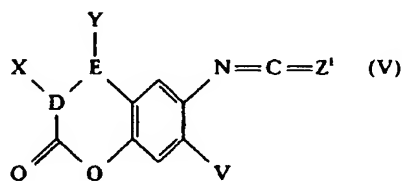


oder

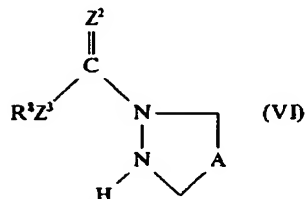
# OS 38 10 706



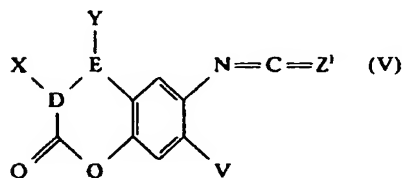
in denen A, D-E, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson's Reagenz umgesetzt, D) falls W für W<sup>3</sup> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V



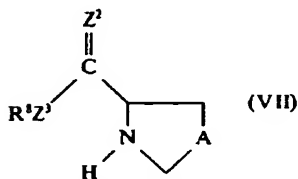
in der D-E, V, X, Y und Z<sup>1</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI



in der A und Z<sup>2</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, Z<sup>3</sup> für ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom und R<sup>8</sup> für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest steht, umgesetzt, oder E) falls W für W<sup>4</sup> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel V



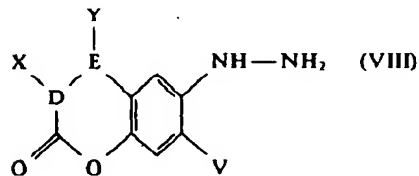
in der D-E, V, X, Y und Z<sup>1</sup> die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



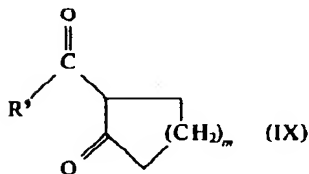
in der A, R<sup>8</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> die unter der allgemeinen Formel VI genannten Bedeutungen haben, umgesetzt,

# OS 38 10 706

F) falls W für W<sup>3</sup> steht und L einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkylrest bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel VIII

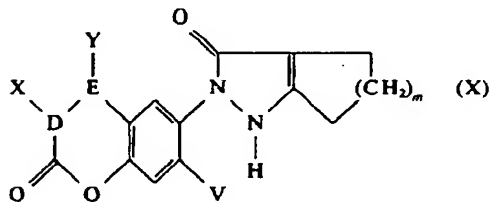


in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IX



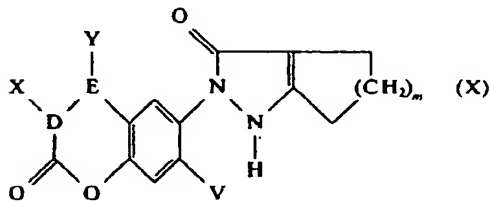
in der n die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung hat und R<sup>9</sup> für einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkylrest steht, zur Reaktion bringt,

G) falls W für W<sup>5</sup> steht und L einen C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxyrest oder einen Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkoxyrest darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel X



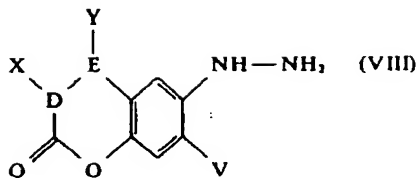
in der D—E, V, X, Y und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Dialkylsulfat, Di-(halogenalkyl)-sulfat, Alkyltosylat oder Halogenalkyltosylat umsetzt,

H) falls W für W<sup>5</sup> steht und L ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel X

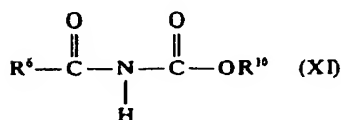


in der D—E, V, X, Y und m die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosphorhalogeniden, Phosphoroxhalogeniden, Phosgen, Thionylchlorid oder Oxalylchlorid in die entsprechenden Verbindungen mit L in der Bedeutung von Halogen und gegebenenfalls anschließend mit Natriumcyanid in die entsprechenden Verbindungen mit L in der Bedeutung von Cyano überführt.

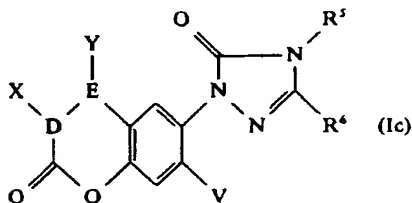
I) falls W für W<sup>6</sup> und Z<sup>1</sup> für Sauerstoff steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel VIII



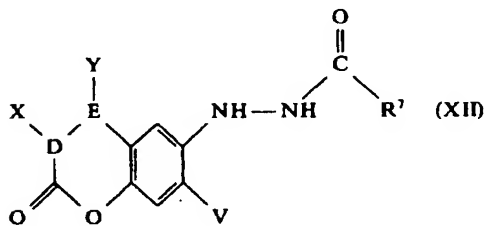
in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI



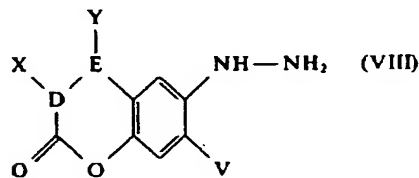
in der R<sup>6</sup> die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat und R<sup>10</sup> für einen C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylrest steht, umsetzt, und gewünschtenfalls das so erhaltene 1,2,4-Triazolin-5-on in 4-Stellung alkyliert, 1) falls W für W<sup>6</sup> und Z<sup>1</sup> für Schwefel steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel Ic



in der D—E, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson's Reagenz in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt, und im Falle, daß R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom bedeutet, gewünschtenfalls das so erhaltene 1,2,4-Triazolin-5-thion in 4-Stellung alkyliert, K) falls W für W<sup>7</sup> steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel XII



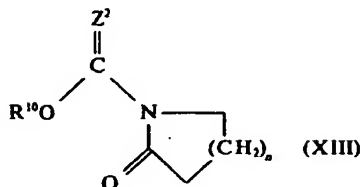
in der D—E, R<sup>7</sup>, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Phosgen, Thiophosgen oder einem seiner reaktiven funktionellen Derivate zur Reaktion bringt, L) falls W für W<sup>8</sup> und Z<sup>1</sup> für Sauerstoff steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel VIII



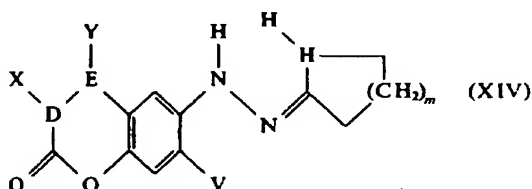
in der D—E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, mit einer

# OS 38 10 706

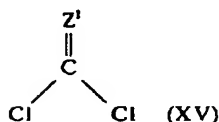
Verbindung der allgemeinen Formel XIII



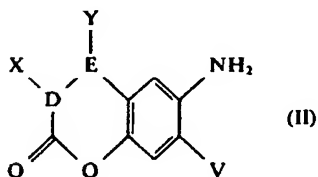
in der  $n$  die unter der allgemeinen Formel I genannte Bedeutung hat und  $R^{10}$  für einen  $C_1 - C_4$ -Alkylrest steht, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Phosphorpentoxid umgesetzt, M) falls W für  $W^8$  steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel XIV



in der D-E, V, X, Y und  $m$  die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, gegebenenfalls als Salz mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XV



in der  $Z^1$  die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base umgesetzt, N) falls W für  $W^8$  steht, eine Verbindung der allgemeinen Formel II



in der D-E, V, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit salpetriger Säure diazotiert, mit Piperidin-2-carbonsäure oder Pyrrolidin-2-carbonsäure umgesetzt und mit Hilfe von dehydratisierenden Mitteln cyclisiert.

3. Mittel mit herbizider Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß dem Anspruch 1.
4. Verwendung von Mitteln gemäß dem Anspruch 3 zur Bekämpfung monokotyler und dikotyler Unkrautarten in landwirtschaftlichen Hauptkulturen.
5. Verfahren zur Herstellung von Mitteln mit herbizider Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß dem Anspruch 1 mit Träger- und/oder Hilfsstoffen vermischt.

— Leerseite —



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**